

جدول تناوبی عناصرها

| Reihen | Gruppe I. R ⁰ | Gruppe II. R ⁰ | Gruppe III. R ⁰ | Gruppe IV. RH ⁺ R ⁰ | Gruppe V. RH ⁺ R ⁰ | Gruppe VI. RH ⁺ R ⁰ | Gruppe VII. RH ⁺ R ⁰ | Gruppe VIII. R ⁰ |
|--------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|--|---|--|------------------------------------|
| 1 | H=1 | | | | | | | |
| 2 | Li=7 | Be=9,4 | B=11 | C=12 | N=14 | O=16 | F=19 | |
| 3 | Na=23 | Mg=24 | Al=27,3 | Si=28 | P=31 | S=32 | Cl=35,5 | |
| 4 | K=39 | Ca=40 | —=44 | Ti=48 | V=51 | Cr=52 | Mn=55 | Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63. |
| 5 | {Cu=65} | Zn=65 | —=68 | —=72 | As=75 | Se=78 | Br=80 | |
| 6 | Nb=85 | Sr=87 | Yt=88 | Zr=90 | Nb=94 | Mo=96 | —=100 | Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108. |
| 7 | {Ag=108} | Cd=112 | In=113 | Sa=118 | Sb=122 | Te=125 | J=127 | |
| 8 | Cs=133 | Ba=137 | Yb=138 | ?Co=140 | | | | |
| 9 | (—) | | | | | | | |
| 10 | | | Er=178 | ?La=180 | Ta=182 | W=184 | | Os=196, Ir=197, Pt=198, Au=198. |
| 11 | {Au=199} | Hg=200 | Tl=204 | Pb=207 | Bi=208 | | | |
| 12 | | | | Th=231 | | U=240 | | |

جدول مندلیف

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید بتواند:

- ۱- خواص گروهی عناصرها، گروه IA (فلزهای قلیایی) را شرح دهد.
- ۲- خواص گروهی عناصرهای گروه VII (هالوژن‌ها) را شرح دهد.

در درس شیمی عمومی به‌طور مختصر با جدول تناوبی عناصرها و گروه‌های اصلی و واسطه آشنا شدید. در این فصل از کتاب برای یادآوری مطالبی از کتاب شیمی عمومی و نیز آمادگی بیشتر برای مطالعه‌ی مطالب فصل‌های دیگر این کتاب، خواص گروهی عناصرهای گروه IA سمت چپ جدول تناوبی عناصرها و همچنین عناصرهای گروه VIIA سمت راست جدول را به‌طور کامل‌تر بررسی می‌کنیم.

۲-۱ گروه IA، فلزهای قلیایی

فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم در گروه IA قرار دارند و به‌عنوان فلزهای قلیایی شناخته می‌شوند. فرانسیم عنصری پرتوزا است و به مقدار بسیار کم در طبیعت یافت می‌شود و از این رو به‌طور کامل شناسایی نشده است.

| | | | | | |
|----|--|--|--|--|--|
| Li | | | | | |
| Na | | | | | |
| K | | | | | |
| Rb | | | | | |
| Cs | | | | | |
| Fr | | | | | |

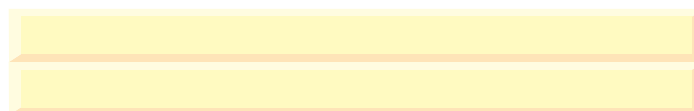


Na



Li

واکنش فلزات قلیایی با آب



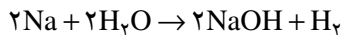
موقعیت عنصرهای گروه قلیایی در جدول تناوبی

رابطه‌ی بین عنصرهای قلیایی در مقایسه با عنصرهای سایر گروه‌ها در جدول تناوبی، از همه نزدیک‌تر است. هر یک از اتم‌های فلزهای قلیایی یک الکترون در بیرونی‌ترین لایه‌ی الکترونی ns دارد. اندازه‌ی اتم‌های این عنصرها از لیتیم به سمت فرانسیم افزایش می‌یابد. اندازه‌ی اتم‌های این عنصرها در هر دوره از دیگر عنصرهای آن دوره بیشتر است و در مقایسه با سایر عنصرها در آن دوره کمترین انرژی یونش را دارند. از این رو، اتم‌های عنصرهای قلیایی تنها الکترون ظرفیت خود را به راحتی از دست می‌دهند و کاتیونی با بار +۱ و آرایش الکترونی یک گاز نجیب به وجود می‌آید. در بین عنصرهای قلیایی اندازه‌ی اتم سزیم از همه بزرگتر و انرژی یونش آن از همه کمتر است. در هر حال، بر اساس روند مشاهده شده در این گروه، شعاع اتم فرانسیم باید از همه بزرگتر و واکنش‌پذیری آن از همه بیشتر باشد. اما، همان‌طور که در بالا اشاره شد، به علت پرتوزا بودن این عنصر اطلاعات زیادی درباره‌ی آن در دست نیست. برخی از ویژگی‌های فلزهای قلیایی در جدول ۱-۲ آمده است.

جدول ۱-۲ برخی از ویژگی‌های فلزهای قلیایی

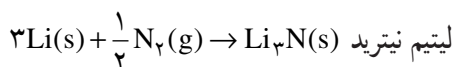
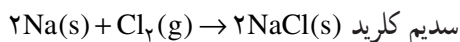
| Cs | Rb | K | Na | Li | خواص |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| ۵۵ | ۳۷ | ۱۹ | ۱۱ | ۳ | عدد اتمی |
| [Xe]۶s ^۱ | [Kr]۵s ^۱ | [Ar]۴s ^۱ | [Ne]۳s ^۱ | [He]۲s ^۱ | آرایش الکترونی |
| ۲۶۵ | ۲۴۸ | ۲۲۷ | ۱۸۶ | ۱۵۲ | شعاع اتمی (pm) |
| ۳۷۶ | ۴۰۳ | ۴۱۹ | ۴۹۶ | ۵۲۰ | نخستین یونش، IE (kJmol ^{-۱}) |
| ۲۸/۵ | ۳۹ | ۶۳/۶ | ۹۸ | ۱۸۶ | دمای ذوب °C |
| ۶۹۰ | ۶۸۸ | ۷۷۴ | ۸۸۹ | ۱۳۲۶ | دمای جوش °C |
| -۲/۹۲ | -۲/۹۳ | -۲/۹۳ | -۲/۷۱ | -۳/۰۵ | پتانسیل الکترودی استاندارد M ^۱ (aq) + e → M(s) (E°، ولت) |
| ۷۹ | ۸۶ | ۹۰ | ۱۰۷ | ۱۶۱ | گرمای اتمی شدن M(s) → M(g) |

تمام فلزهای قلیایی با آب وارد واکنش می‌شوند و نتیجه‌ی آن تشکیل گاز هیدروژن و محلول قلیایی هیدروکسید فلز قلیایی است. مثلاً، واکنش با سدیم به صورت زیر است:

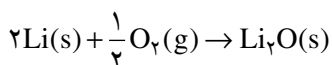


شدت این واکنش با افزایش اندازه‌ی اتم (از بالا به پایین) بیشتر می‌شود. واکنش پتاسیم با آب، با صدای انفجار و اشتعال هیدروژن همراه است؛ رویدیم و سزیم به شدت در آب منفجر می‌شوند.

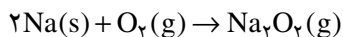
فلزهای قلیایی به طور مستقیم با اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، هیدروژن، فسفر و هالوژن‌ها ترکیب می‌شوند و ترکیب‌های دوتایی یونی به وجود می‌آورند. برخی از این واکنش‌ها به قرار زیر است:



فلز لیتیم در واکنش با اکسیژن، لیتیم اکسید (Li_2O) پدید می‌آورد:



اما با سدیم در شرایط عادی سدیم پروکسید (Na_2O_2) تشکیل می‌دهد:



با توجه به اینکه فلزهای قلیایی در ترکیب‌های خود تنها عدد اکسایش +۱ دارند، در لیتیم اکسید، یون اکسید ۲- است در صورتی که در سدیم پروکسید، یون پروکسید O_2^{2-} وجود دارد. از آنجا که واکنش‌پذیری فلزهای پتاسیم، رویدیم و سزیم بیشتر از سدیم است، آن فلزات در واکنش با اکسیژن سوپروکسید تولید می‌کنند. مثلاً در واکنش پتاسیم با اکسیژن، پتاسیم سوپروکسید (KO_2) تشکیل می‌شود که دارای یون‌های K^+ و O_2^- است.

فلزهای قلیایی سفید نقره‌ای و عموماً نرم‌اند و به راحتی با چاقو بریده می‌شوند (شکل ۱-۱). این فلزات به علت واکنش‌پذیری آن‌ها در برابر اکسیژن هوا و رطوبت، عموماً در نفت یا در ظرف‌های سربسته نگهداری می‌شوند.

برعکس اکسایش فلزهای قلیایی که به راحتی صورت می‌گیرد، آزاد کردن این عنصرها از نمک‌ها دشوار است.

برای این منظور باید از روش برقکافت^۱ استفاده کرد. شکل ۲-۲ یک ظرف برقکافت را برای تهیه‌ی فلز سدیم نشان می‌دهد (سلول داوونز).

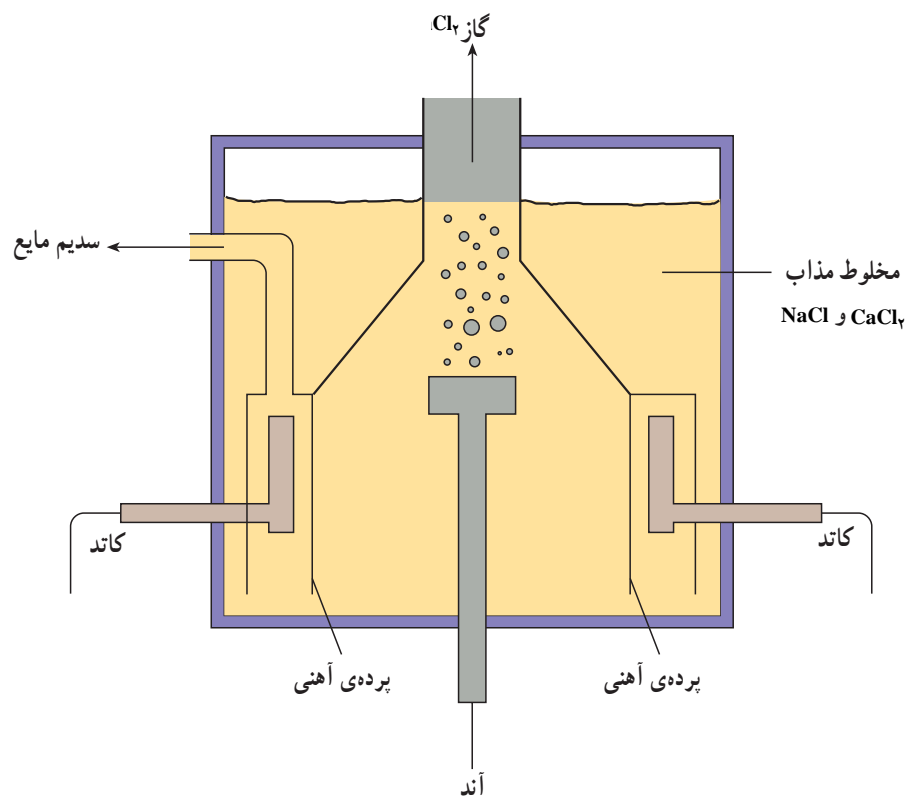
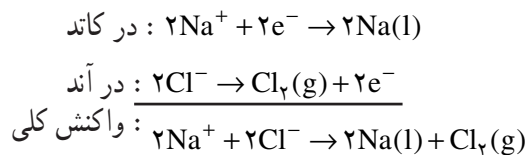
دمای ذوب سدیم کلرید 801°C می‌باشد. در نتیجه برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی الکتریکی، مخلوطی از کلسیم کلرید (۶۰٪) و سدیم کلرید (۴۰٪) که دمای ذوب آن 600°C است به کار می‌برند. با عبور جریان مستقیم از درون ظرف برقکافت در کاتد فلز سدیم و در آند نیز گاز کلر به دست می‌آید:



تغییر رنگ شعله در حضور فلزات قلیایی



شکل ۲-۱ بریدن فلز سدیم با چاقو

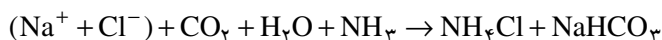


شکل ۲-۲ سلول داونز برای تولید سدیم

بخش کاتد و آنود را با یک توری فلزی از هم جدا می کنند تا از مخلوط شدن محصولات آنود و کاتد جلوگیری شود، در غیر این صورت اتحاد مجدد این دو عنصر صورت می گیرد. سدیم مذاب از سدیم کلرید مذاب سبک تر است و در سطح این مذاب شناور می شود که آن را جمع آوری می کنند. گاز کلر هم، که یک ماده ی مهم در صنایع شیمیایی است جمع آوری و در کپسول های فولادی تحت فشار نگهداری می شود. کلسیم آزاد شده و سدیم - با استفاده از تفاوت دمای جوش آن با سدیم - به روش تقطیر جدا می شوند.

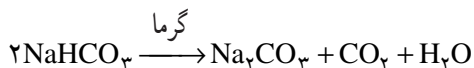
مهم ترین کاربرد سدیم به عنوان مایع خنک کننده در واکنشگاه های هسته ای است. برخی از واکنشگاه های هسته ای در دمایی حدود 600°C کار می کنند. از این رو، آب که در 100°C می جوشد برای خنک کردن این واکنشگاه ها مناسب نیست اما سدیم که در 889°C می جوشد برای این منظور مناسب است. لامپ بخار سدیم که نور زرد رنگی دارد برای چراغ های روشنایی در بزرگراه ها به کار می رود.

از ترکیب های مهم سدیم می توان سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات را نام برد. سدیم هیدروکسید ارزانترین باز صنعتی است و از آن در ساخت سلولز استات، کاغذ و صابون استفاده می شود. سدیم کربنات در ساخت شیشه، برای از بین بردن سختی آب و در شوینده ها به کار می رود. سدیم کربنات به روش سلولی تهیه می شود :



سدیم هیدروژن کربنات آمونیوم کلرید آمونیاک کربنیک اسید آب نمک

سدیم هیدروژن کربنات حاصل را برای تولید سدیم کربنات حرارت می دهند :



۲-۲ گروه VIIA ، هالوژن ها

عنصرهای نافلزی فلئور، کلر، برم، ید و استاتین در گروه VIIA قرار دارند و هالوژن (نمک‌زا) نامیده می شوند. استاتین عنصری پرتوزا است، نیم عمر کوتاهی دارد و مقدار آن در طبیعت بسیار کم است و از این رو به طور کامل شناسایی نشده است.

آرایش الکترونی لایه بیرونی اتم هالوژن به صورت $ns^2 np^5$ است و این اتم می تواند با پذیرفتن یک الکترون و تشکیل یون منفی به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود برسد. از این رو، در مقابل عنصرهای گروه IA (فلزهای قلیایی) که کاهنده ی قوی به شمار می آیند و با از دست دادن تنها الکترون ظرفیت خود یون (+۱) پدید می آورند، عنصرهای گروه VIIA (هالوژن ها) اکسنده ی قوی به شمار می آیند و با پذیرفتن الکترون، یون (-۱) تولید می کنند. هالوژن ها، به استثنای فلئور، در ترکیب های خود حالت های اکسایش +۱، +۳، +۵، +۷ نیز اختیار می کنند.

در حالی که در گروه فلزهای قلیایی، دمای ذوب و دمای جوش از بالا به پایین کاهش می یابد (جدول ۲-۱)، در گروه هالوژن ها این دو خاصیت فیزیکی از بالا به پایین افزایش نشان می دهند (جدول ۲-۲). علت مشاهده ی این دو روند مخالف، این است که در فلزهای قلیایی اتم ها به وسیله ی پیوند فلزی به یکدیگر متصل اند و قدرت این نوع پیوند با افزایش اندازه ی اتم ها کاهش می یابد. ولی هالوژن ها به صورت مولکول های دواتمی وجود دارند و برهم کنش این مولکول ها از طریق نیروهای وان در والسی است و قدرت این نیروها با افزایش اندازه ی اتم هالوژن افزایش می یابد. زیرا در اتم های بزرگتر تغییر شکل ابرالکترونی آسان تر است و تشکیل دو قطبی های لحظه ای راحت تر صورت می گیرد. به این علت است که F_2 گازی به رنگ زرد پریده، Cl_2 گازی به رنگ زرد مایل به سبز، Br_2 مایعی به رنگ قهوه ای مایل به نارنجی و I_2 جامدی براق به رنگ بنفش مایل به سیاه است.

هالوژن ها با بیشتر فلزها از راه پذیرفتن الکترون و تشکیل یون منفی و با بیشتر نافلزها از راه اشتراک گذاشتن الکترون وارد واکنش می شوند و به ترتیب ترکیب های یونی و کووالانسی را پدید می آورند. در گروه VIIA با اینکه واکنش پذیری هالوژن ها از F_2 به سمت I_2 کاهش می یابد، ولی رفتار فلئور در مقایسه با سایر هالوژن ها غیر عادی و استثنایی است. یک دلیل آن کوچک بودن اندازه ی اتم فلئور و تمایل شدید آن برای جذب الکترون و دلیل دیگر ضعیف بودن پیوند $F-F$ است، زیرا جفت الکترون های تنها روی اتم های کوچک فلئور یکدیگر را دفع می کنند و سبب تضعیف پیوند می شوند. از این رو فلئور با هر عنصری (به جز Ar, Ne, He) ترکیب می شود و واکنش آن ها اغلب با انفجار همراه است. در جدول ۲-۲ مشاهده می کنید که طول پیوند در مولکول های هالوژن ها از $F-F$ به سمت $I-I$ افزایش می یابد. به این ترتیب انتظار می رود که انرژی پیوند از



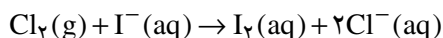
هالوژن ها

جدول ۲-۲ برخی از ویژگی‌های عنصرهای گروه VIIA

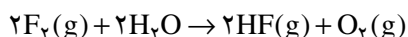
| I | Br | Cl | F | خواص |
|-------------------|------------------------|-----------------|-----------|--|
| ۵۳ | ۳۵ | ۱۷ | ۹ | عدد اتمی |
| جامد | مایع | گاز | گاز | حالت فیزیکی در شرایط عادی |
| بنفش مایل به سیاه | قهوه‌ای مایل به نارنجی | زرد مایل به سبز | زرد پریده | رنگ |
| ۱۰۰۹ | ۱۱۴۳ | ۱۲۵۱ | ۱۶۸۱ | انرژی یونش (kJmol ⁻¹) $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$ |
| -۲۹۵ | -۳۲۴ | -۳۴۸ | -۳۳۳ | انرژی الکترونیخواهی (kJmol ⁻¹) |
| ۱۱۳ | -۷/۳ | -۱۰۱ | -۲۱۹ | دمای ذوب °C |
| ۱۸۵/۲ | ۵۹/۵ | -۳۴ | -۱۸۸ | دمای جوش °C |
| ۲۶۶ | ۲۲۸ | ۲۰۰ | ۱۴۳ | طول پیوند در مولکول X _۲ (pm) |
| ۱۵۱ | ۱۹۳ | ۲۴۳ | ۱۵۹ | انرژی تفکیک پیوند $(kJmol^{-1}) X_2(g) \rightarrow 2X(g)$ |

I-I به سمت F-F افزایش یابد. ولی فلئوئر به علت کوچک بودن اندازه‌ی اتم‌هایش و دافعه‌ای که بین این اتم‌ها برقرار است، از این روند تبعیت نمی‌کند.

هالوژن‌ها همان‌طور که در بالا اشاره شد از عوامل اکسند به‌شمار می‌آیند ولی قدرت اکسندگی آن‌ها در گروه از بالا به پایین کاهش می‌یابد و هر اتم هالوژن می‌تواند یون هالید پایین‌تر از خود را اکسید کند. مثلاً،



این واکنش با گاز فلئوئر به‌علت برهم کنش فلئوئر با آب، به سادگی واکنش بالا نیست.

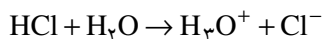


۲-۲-۱ هالیدهای هیدروژن

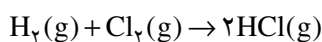
هیدروژن فلئوئورید (HF)، هیدروژن کلرید (HCl)، هیدروژن برمید (HBr) و هیدروژن یدید (HI) در دمای عادی گازی‌اند و بوی نافذ و نامطبوعی دارند. دمای ذوب و دمای جوش هیدروژن هالیدها نشان می‌دهد که رفتار HF در مقایسه با سایر هیدروژن هالیدها غیرعادی است. این رفتار غیرعادی به‌علت کوچک بودن اتم فلئوئر و زیاد بودن الکترونگاتیوی آن است، در نتیجه فلئوئر می‌تواند با تشکیل پیوند هیدروژنی به‌صورت مجتمع (اجتماعی از چند مولکول) درآید، در حالی که سایر هیدروژن هالیدها در حالت‌های جامد، مایع و گازی به‌صورت مولکول‌های کووالانسی مجزا وجود دارند.

| HI | HBr | HCl | HF |
|-------|-------|--------|-----------|
| -۵۰/۷ | -۸۶/۹ | -۱۱۴/۸ | -۸۳/۱(°C) |
| -۳۵/۴ | -۶۶/۸ | -۸۴/۹ | ۱۹/۵(°C) |

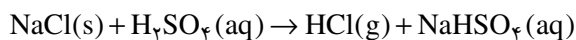
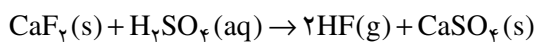
هیدروژن هالیدها بیشتر به صورت محلول‌های آبی مصرف می‌شوند و در این شرایط به ترتیب هیدروفلوئوریک، هیدروکلریک، هیدروبرمیک و هیدرویدیک اسید نامیده می‌شوند. محلول هیدروژن هالیدها، به جز HF، در آب از اسیدهای قوی هستند، مثلاً



ولی هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است و دلیل آن هم قوی بودن پیوند H-F (انرژی پیوند ۵۶۹ کیلوژول) است که مانع یونش آن می‌شود. هیدروژن هالیدها از واکنش مستقیم هالوژن با هیدروژن به دست می‌آیند:



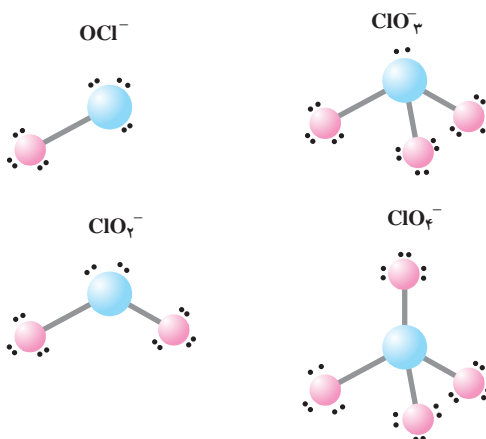
راه مناسب‌تر تهیه‌ی هیدروژن فلئورید و هیدروژن کلرید، اثر سولفوریک اسید غلیظ و گرم بر کلسیم فلئورید و سدیم کلرید است.



برای تهیه‌ی HBr و HI که خاصیت کاهندگی بیشتری دارند نمی‌توان از این واکنش استفاده کرد و باید یک اسید غیراکسنده مانند فسفریک اسید (H_3PO_4) به کار برد. HBr می‌تواند H_2SO_4 غلیظ را تا مرحله‌ی SO_2 کاهش دهد؛ در صورتی که با HI این کاهش تا مرحله‌ی تشکیل H_2S ادامه می‌یابد.

۲-۲-۲ هالوژن اکسواسیدها

از بین اکسواسیدهای هالوژن‌ها تنها کلر اکسواسیدها به طور کامل شناخته شده‌اند. شکل فضایی این اسیدها در شکل ۲-۳ داده شده است.



شکل ۲-۳ شکل فضایی کلر اکسواسیدها

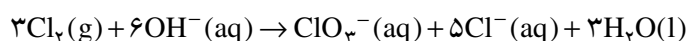


حالت اکسایش کلر در هیپوکلرواسید (HClO)، +۱، در کلرواسید (HClO_۲)، +۳، در کلریک اسید (HClO_۳)، +۵، و در پرکلریک اسید (HClO_۴)، +۷ است. قدرت اسیدی کلراکسی اسیدها با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن متصل به کلر افزایش می‌یابد و پرکلریک اسید قوی‌ترین این اسیدهاست.

از واکنش گاز کلر با محلول NaOH در دمای معمولی، سدیم هیپوکلریت (NaClO) به دست می‌آید و از محلول آبی ۵/۲۵٪ آن به عنوان مایع سفیدکننده در منازل استفاده می‌شود:

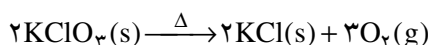


انجام این واکنش در دمای بالاتر به تشکیل یون کلرات منتهی می‌شود:



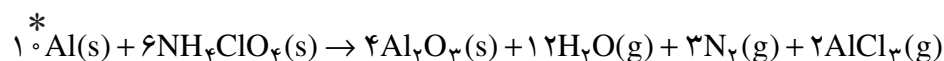
در آزمایشگاه می‌توان با گرم کردن پتاسیم کلرات جامد برای تهیه‌ی مقادیر کم اکسیژن استفاده

کرد:



از پتاسیم کلرات در کبریت به عنوان اکسنده استفاده می‌شود.

آمونیم پرکلرات یک عامل اکسنده‌ی قوی است و به عنوان سوخت موشک برای پرتاب فضایی‌های رفت و برگشت به کار برده می‌شود. برای پرتاب فضایی‌ها بیش از ۷۰۰ تن NH_۴ClO_۴ مصرف می‌شود.



* این معادله‌ی شیمیایی برای اطلاع است و به یاد سپردن آن الزامی نیست.

تمرین

- ۱- خواص زیر را در فلزهای قلیایی توضیح دهید :
- الف) نرمی ب) کاهندگی ج) دمای ذوب کم د) تشکیل یون $+1$
- ۲- آیا می‌توان برای اثبات واکنش پذیری بیشتر فلوئور نسبت به کلر، گاز فلوئور را در محلول آبی سدیم کلرید وارد کرد؟
- ۳- HCl و HBr را در موارد زیر مقایسه کنید :
- الف) قدرت اسیدی محلول آبی آن‌ها
ب) قدرت کاهندگی
- ۴- چرا واکنش پذیرترین عنصر در گروه VIIA در بالای گروه و در گروه IA در پایین گروه قرار دارد؟
- ۵- آیا می‌توانید براساس بیشتر بودن الکترونگاتیوی اکسیژن نسبت به کلر ($Cl = 3, O = 3/5$) توضیح دهید چرا پرکلریک اسید در بین کلر اکسواسیدها از همه قوی‌تر است؟
- ۶- یک اتم هالوژن از چه راه‌هایی می‌تواند به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود برسد؟
- ۷- چرا قدرت پیوند $F-F$ از روند مشاهده شده برای سایر هالوژن‌ها تبعیت نمی‌کند؟
- ۸- با توجه به اینکه مولکول Cl_2 در محلول قلیا به یون‌های Cl^- و ClO_3^- تبدیل می‌شود، واکنش مشابهی برای Br_2 بنویسید.
- ۹- واکنش‌های زیر را کامل و موازنه کنید :
- الف) $Rb + Br_2$ ب) $Br_2 + I^-$ ج) $NaI + H_3PO_4$
- ۱۰- از آنجا که از HF برای حکاکی روی شیشه استفاده می‌شود، واکنش HF را با SiO_2 بنویسید.
- ۱۱- از واکنش $NaCl$ با سولفوریک اسید غلیظ، هیدروژن کلرید و $NaHSO_4$ به دست می‌آید، در حالی که با NaI به جای HI ، H_2S ، I_2 و S_8 به دست می‌آید. دلیل آن را بنویسید.